



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 28 341 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 41 M 5/00**  
D 21 H 27/00  
D 21 H 19/58

②1 Aktenzeichen: 196 28 341.8  
②2 Anmeldetag: 13. 7. 96  
④3 Offenlegungstag: 15. 1. 98

DE 196 28 341 A 1

⑦1 Anmelder:  
Sihl GmbH, 52355 Düren, DE

⑦4 Vertreter:  
Patentanwälte Dr. Sternagel & Fleischer, 51429  
Bergisch Gladbach

⑦2 Erfinder:  
Niemöller, Axel, Dr., 52355 Düren, DE; Schäfer,  
Manfred, 52351 Düren, DE; Liebler, Ralf, Dr., 52372  
Kreuzau, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:  
DE 19 53 867  
US 52 42 739  
US 51 94 317  
EP 06 48 611 A1  
EP 05 75 644 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Aufzeichnungsmaterial für Tintenstrahldruck

⑤7 Die vorliegende Erfindung richtet sich auf ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahlverfahren mit wäßrigen Tinten mit mindestens einem temporären Trägermaterial und einer darauf aufgetragenen porösen, verfilmbaren Tintenaufnahmeschicht, die aus 60 Gew.-% bis 95 Gew.-% thermoplastischen Kunststoffpartikeln mit einer mittleren Teilchengröße zwischen 1 µm und 40 µm, bevorzugt 5 bis 20 µm und 5-40 Gew.-% filmbildendem Bindemittel und ggf. üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen besteht.  
Nach dem Umwandeln der Aufzeichnungsschicht durch Einwirkung von Wärme und ggf. Druck in einen selbsttragenden zusammenhängenden Film ist dieser vom temporären Trägermaterial bei Raumtemperatur mit einer Trennkraft von 10 cN/50 mm Streifenbreite bis 800 cN/55 mm ablösbar. Im Falle weiterer Zwischenschichten weist das Laminat zwischen temporärem Trägermaterial und benachbarter Schicht die geringste Haftung der laminierten Schichten untereinander auf.  
Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial eignet sich nach dem Verfilmen besonders für Anwendungen im Außenbereich aber auch für Transferdruck, z. B. auf Textilien.

DE 196 28 341 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck mit mindestens einem temporären flächenförmigen Trägermaterial und einer darauf angeordneten porösen, durch Wärmeeinwirkung verfilmbaren Aufzeichnungsschicht. Nach dem Erzeugen von Aufzeichnungen auf dem Aufzeichnungsmaterial mittels Tintenstrahldruckverfahrens kann die Aufzeichnungsschicht durch Wärmeeinwirkung verfilmt und ein selbsttragender Film ausgebildet werden, der vom temporären Träger bei Raumtemperatur leicht abgelöst werden kann.

In DE-A-30 18 342 wird ein synthetisches Papier für den Tintenstrahldruck beschrieben, das nach dem Bedrucken im Injetdrucker durch Wärmeeinwirkung transparentisiert wird, um mehrfarbige Tintenstrahlaufzeichnungen mit hoher Aufzeichnungsdichte, guter Farbwiedergabe und hoher Wasserfestigkeit zu erhalten. Erst durch das nachträgliche Aufschmelzen wird der zunächst blaß erscheinende Ausdruck kontrastreich und wasserfest. Diese Art Papiere haben dann den Nachteil der geringen Opazität (hohe Transparenz). Diesen Nachteil versuchen die Erfinder durch zwei- oder dreischichtige Papiere mit nicht transparentisierbarer opaker Schicht und transparentisierbarer äußerer Schicht(en), die aus Kunststoffen bestehen, zu beseitigen. Fasern enthaltende Aufzeichnungsschichten ergeben jedoch immer ein unzureichendes Druckbild in Bezug auf definierte Tüpfeldurchmesser und Auslaufen der Tinte in der Aufzeichnungsoberfläche.

In EP-A-0 575 644 wird eine mikroporöse Beschichtung durch Ausbildung einer offenporigen Polymermatrix beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenzen des gewählten Polymers im Lösungsmittel(gemisch) oder durch Zusammensintern von einzelnen Polymerpartikeln beschrieben. Diese Beschichtung soll auch im Tintenstrahldruck bedruckbar sein, wobei die Beschichtung nach der Bedruckung durch Wärme, Druck oder Lösemittel transparentisiert werden kann und dabei die Tintenfarbstoffe verkapselt werden. Vorteil ist die nach der Transparentisierung vorhandene erhöhte Dauerhaftigkeit der Ausdrucke, insbesondere ein dauerhaftes Auflösungsvermögen. Die Herstellung derartiger Schichten ist äußerst schwierig, da Fällungsreaktionen von Polymeren bzw. ein Zusammensintern von Polymeren nur schwierig zu steuern sind.

EP-B-0 227 234 beschreibt ein Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial mit einer äußeren, porösen Tintentransportschicht und einer darunter angeordneten Tintenabsorptionsschicht auf einem bevorzugt transparenten Träger. Beim Bedrucken dringt die Tinte durch die Transportschicht durch und wird in der darunter gelegenen Absorptionsschicht fixiert. In einer besonderen Ausführungsform kann nach dem Bedrucken die Tintentransportschicht durch Hitze und Druck transparentisiert werden, um das Bild auch von der bedruckten Seite mit hoher Brillanz betrachten zu können. Es ist auch möglich, die aufgeschmolzene Transportschicht beim Aufschmelzprozeß an ein Substrat zu kleben, um das Bild auf diesem zu befestigen. Hierbei ist nicht vorgesehen, daß der Träger der Beschichtungen — eine Polyesterfolie — abgezogen werden kann. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, daß die Tintenabsorptionsschicht wasserlösliche oder quellbare Polymere enthält, die unter Feuchteinfluß zur Zerstörung der Haftung und des Druckbildes neigen.

EP-A-648 611 offenbart ein dreischichtiges Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial, bestehend aus einem temporären Träger mit einer Tintenempfangsschicht und einer darauf aufgebracht (Heiß-)Kleberschicht. Nach Aufkleben des unbedruckten Aufzeichnungsmaterials auf ein gegebenes Substrat wird der temporäre Träger, der zusätzlich eine Trennschicht tragen kann, abgezogen und die Tintenaufnahmeschicht wird frei zur Bedruckung. Nachteil dieser Erfindung ist die Verwendung von wasserlöslichen Tintenaufnahmeschichten und die Notwendigkeit der aufwendigen Übertragung vor dem Bedrucken.

In DE-A-195 38 675 wird eine Overheadprojektorfolie beschrieben mit Beschichtungen, die nach dem Bedrucken zusammenhängend von dem Träger abgezogen werden können, um wiederverwendet oder dem Recycling zugeführt werden zu können.

Der Tintenstrahldruck hat in den letzten Jahren weite Verbreitung gefunden. Insbesondere in Geschäftsbetrieben aber auch im privaten Bereich werden diese Drucker, die meistens auch farbig drucken können, eingesetzt. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind großflächige Drucke, die mit breiten Tintenstrahldruckern erstellt werden können. Diese finden Einsatz z. B. in der Werbung, dem Messebau, als Ersatz von Großfotos etc. Übliche Tintenstrahlaufzeichnungsmaterialien bestehen deshalb aus einem Träger, der eine Spezialbeschichtung trägt, um die zumeist wäßrigen Tinten schnell zu absorbieren und ein scharfes und brillantes Bild zu liefern.

Für Anwendungen im Außenbereich bei andauerndem Wasser-, Feuchte- und Lichteinfluß sind bisher bekannte, beschichtete Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck nicht geeignet, da die aufgetragenen Druckbilder unbeständig sind gegen die genannten Umwelteinflüsse. Die zur Fixierung von den oft verwendeten löslichen anionischen Tintenfarbstoffen notwendigen Fixiermittel verbessern zwar bei porösen Beschichtungen, z. B. auf  $\text{SiO}_2$ -Basis, die Wasserfestigkeit, verringern jedoch meist die Licht- und Oxidationsbeständigkeit der Aufzeichnungen. Glänzende Folien- und Papierbeschichtungen bestehen aus wasserlöslichen oder wasserquebbaren, z. T. auch vernetzten Beschichtungen, die jedoch nach der Bedruckung extrem wasserempfindlich bleiben und somit für ungeschützten Außeneinsatz nicht geeignet sind.

Um einen Schutz gegen Umwelteinflüsse aufzubringen, ist es üblich, Laminierfolien heiß oder kalt über der Aufzeichnung anzubringen oder eine Überlackierung vorzunehmen. Beide Verfahren sind aufwendig und erfordern aufeinander abgestimmte Materialien, um optimale Effekte zu erzielen. Auch mit diesen Methoden behandelte Tintenstrahldrucke bleiben im Falle von wasserlöslichen oder wasserquebbaren Beschichtungen zumindest vom Rand her gegenüber Wasser empfindlich, sofern der Rand nicht gezielt versiegelt wird. Die Lichtbeständigkeit kann zwar durch Überlaminierung bzw. -lackierung gesteigert werden, bleibt jedoch begrenzt, da z. B. die zur Fixierung verwendeten kationischen Polymere in der Tintenaufzeichnungsschicht einen negativen Einfluß ausüben. Im Falle von pigmentierten Tintenstrahl-tinten sind die feinteiligen Farbpigmente (Teilchengröße  $< 0,2 \mu\text{m}$ ) zwar meist deutlich lichtbeständiger, jedoch können die Pigmentteilchen aufgrund des geringen Bindemittelanteils in den Tinten nicht wirklich wasser- und abriebfest fixiert werden. Auch bei Verwendung dieser Tinten für Drucke für den Außenbereich ist deshalb ein Schutzüberzug notwendig.

Bisher haben herkömmliche Tintenstrahldrucke aufgrund der geschilderten Nachteile nur sehr begrenzt Einsatz im Außenbereich finden können. Konventionelle Druckverfahren wie der Siebdruck sind jedoch erst von einer bestimmten Auflage an wirtschaftlich, so daß ein großer Bedarf an Tintenstrahldrucken vor allem bei kleinen Auflagen für die Außenanwendung besteht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Aufzeichnungsmaterial für Tintenstrahldruck mit wäßrigen Tinten zur Verfügung zu stellen, das alle Anforderungen für den Außeneinsatz erfüllt und darauf erzeugte Aufzeichnungen jeder Art von Feuchte- oder Wasser-, Licht- und Oxidationseinfluß für eine ausreichende Zeit widerstehen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahlverfahren mit wäßrigen Tinten, enthaltend mindestens ein flächenförmiges temporäres Trägermaterial für eine Tintenaufnahmeschicht und eine auf der Oberfläche des Trägermaterials angeordnete poröse Tintenaufnahmeschicht, die aus 60—95 Gew.-% feinen thermoplastischen Kunststoffteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 µm bis 40 µm, bevorzugt 5 µm bis 20 µm und 5 bis 40 Gew.-% filmbildendem Bindemittel und ggf. weiteren in Tintenaufnahmeschichten üblichen anorganischen Pigmenten/Füllstoffen und Hilfs- und Zusatzstoffen besteht, und die Tintenaufnahmeschicht durch Einwirkung von Wärme in einen zusammenhängenden selbsttragenden Film aus verschmolzenen oder zusammengesinterten Kunststoffteilchen umwandelbar ist, wobei der durch Wärmebehandlung gebildete selbsttragende Film bei Raumtemperatur von temporärem Trägermaterial mit einer Trennkraft von 10 cN/50 mm bis 800 cN/50 mm ablösbar ist.

Vorzugsweise beträgt die 10 cN/50 mm bis 400 cN/50 mm, ganz besonders bevorzugt 10 cN/50 mm bis 200 cN/50 mm Probenbreite.

Bei einer Ausführungsform der Erfindung enthält das Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahlverfahren mit wäßrigen Tinten ein flächenförmiges temporäres Trägermaterial auf einer Oberfläche des Trägermaterials eine Haftkleberschicht und auf dieser eine poröse Tintenaufnahmeschicht, die aus 60—95 Gew.-% feinen thermoplastischen Kunststoffteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 µm bis 40 µm, bevorzugt 5 µm—20 µm und 5—40 Gew.-% filmbildendem Bindemittel und ggf. weiteren in Tintenaufnahmeschichten üblichen anorganischen Pigmenten/Füllstoffen und Hilfs- und Zusatzstoffen besteht.

Die Tintenaufnahmeschicht ist durch Wärmeeinwirkung in einen zusammenhängenden selbsttragenden Film aus miteinander verschmolzenen oder zusammengesinterten Kunststoffteilchen umwandelbar. Die Haftung zwischen dem temporären Trägermaterial und der Haftkleberschicht ist geringer als die Haftung zwischen Haftkleber und verfilmter Tintenaufnahmeschicht. Nach Ablösen des temporären Trägermaterials wird ein Film mit einer Haftkleberbeschichtung erhalten, der mittels des Haftklebers an anderen Aufnahmeflächen befestigbar ist.

Das Laminat aus temporärem Trägermaterial, Haftkleberschicht und Tintenaufnahmeschicht kann zusätzlich zwischen der Tintenaufnahmeschicht und der Haftkleberschicht noch eine dort angeordnete Kunststoffolie aufweisen. Durch die Wärmeeinwirkung und ggf. Druckeinwirkung zum Verfilmen der Tintenaufnahmeschicht und Umwandeln derselben in einen selbsttragenden zusammenhängenden Film wird der gebildete Film gleichzeitig fest mit der Kunststoffolie verbunden. Die geringste Haftung der Schichten des Laminats aneinander weist das temporäre Trägermaterial am Haftkleber auf, so daß das Laminat ohne Zerstörung von Schichten nur an der Grenzfläche Haftkleber/temporäres Trägermaterial bei Raumtemperatur trennbar ist. Die Festigkeit des aus der Tintenaufzeichnungsschicht gebildeten selbsttragenden Films ist durch die damit verbundene Kunststoffolie verbessert.

Die Trennkraft zwischen temporärem Trägermaterial und Haftkleberschicht bei diesen Ausführungsformen liegt im Bereich derjenigen der üblichen Abdeckung von Haftklebern mit Abdeckpapieren vor deren Gebrauch, beispielsweise im Bereich von 10 cN/50 mm bis 200 cN/50 mm Probenbreite.

Um das Ablösen des temporären Trägermaterials von dem Haftkleber verfilmten Tintenaufnahmeschicht oder dem Haftkleber zu erleichtern, kann die Kontaktoberfläche des temporären Trägermaterials mit einem üblichen Trennmittel versehen sein.

Geeignete Trennmittel sind Silicone oder für diesen Zweck bekannte Chromverbindungen.

Bevorzugte temporäre Trägermaterialien sind mit Siliconen imprägniertes und/oder beschichtetes Papier oder eine mit Siliconen beschichtete Kunststoffolie.

Das temporäre Trägermaterial kann aber auch ein mit siliconfreien synthetischen Polymeren beschichtetes Papier oder eine Folie aus siliconfreien Polymeren sein.

Derartige geeignete synthetische Polymere sind beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Copolymere derselben, aber auch Cellulosederivate.

Die Ausbildung einer die Trennung erleichternden dünnen Beschichtung auf der Oberfläche des temporären Trägers ist dann bevorzugt, wenn die poröse verfilmbare Tintenaufnahmeschicht beim Verfilmen durch Hitze einwirkung direkt auf eine Aufnahmefläche übertragen und an ihr befestigt werden soll. Mit dieser Ausführungsform der Erfindung können wärmebeständige Oberflächen im Transfervorgang bedruckt werden. Dazu gehören beispielsweise Metalloberflächen, Keramikmaterial, ausreichend wärmebeständige Kunststoffe aber auch Textilien aus Baumwolle.

Die dünne Schicht auf dem temporären Träger ist so ausgebildet, daß nach dem Verfilmen eine Trennfuge vorhanden ist, die das Abziehen von der verfilmten, übertragenen Tintenaufnahmeschicht mit Trennkraften von 50 cN/50 mm bis 800 cN/50 mm Probenbreite erlaubt. Ist die Trennkraft niedriger, besteht das Risiko, daß die Tintenaufnahmeschicht bereits vor dem Verfilmen bei der Handhabung und Bedrucken durch Teilablösung beschädigt werden kann. Bei höherer Trennkraft ist das Abziehen des temporären Trägers von Hand auch bei kleineren Formaten kaum noch möglich.

Die Erfindung schließt auch ein Verfahren zum Herstellen wasserfester und lichtbeständiger Aufzeichnungen

auf einem Aufzeichnungsmaterial durch Aufbringen wäßriger Tinte(n) mittels Tintenstrahlverfahren auf die Tintenaufnahmeschicht des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials, wie es vorstehend allgemein und nachfolgend noch detaillierter beschrieben ist, ein. Dabei wird die mit Aufzeichnung versehene Tintenaufnahmeschicht mit Wärme und ggf. Druck beaufschlagt und die poröse Tintenaufnahmeschicht in einen zusammenhängenden selbsttragenden Film aus verschmolzenen oder zusammengesinterten Kunststoffteilchen umgewandelt. Der selbsttragende Film ist bei Raumtemperatur vom temporären Trägermaterial ablösbar.

Bei Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials mit weiteren Zwischenschichten erfolgt Trennung des Laminats an der Kontaktfläche des temporären Trägermaterials mit der benachbarten Haftkleberschicht.

Überraschend wurde gefunden, daß durch Verwendung von porösen verfilmbar Schichten als Tintenaufzeichnungsschicht auf temporärem Trägermaterial ein Aufzeichnungsmaterial für Tintenstrahldruck geschaffen wird, auf dem Aufzeichnungen erstellt werden können, die nach dem Verfilmen alle Anforderungen für Außeneinsatz erfüllen.

Hierzu gehören die Lichtbeständigkeit der Aufzeichnungen, die Wasserfestigkeit, die mechanische Festigkeit des bedruckten selbsttragenden Filmes, die Flexibilität des selbsttragenden Filmes zur Beklebung auch unebener Oberflächen, die leichte Ablösbarkeit des selbsttragenden Filmes vom temporären Träger sowie die leichte Applizierbarkeit mittels Haftkleber.

Vorteilhaft ist, daß bestimmte Ausführungsformen Transferdruck ermöglichen.

Beim Verfilmen der Tintenaufnahmeschicht zu einem zusammenhängenden selbsttragenden Film werden die von der Tintenaufnahmeschicht beim Bedrucken aufgenommenen Farbstoffe in den Film eingelagert und eingeschlossen, so daß sie direkten Außeneinfluß durch Wasser, Sauerstoff entzogen sind. Dies führt auch zu einer besseren Lichtbeständigkeit der Aufzeichnungen. Wegen der hohen Wasserbeständigkeit der verfilmten Schicht ist es möglich, auf weitere Schutzschichten, seien es Laminierfolien oder Überlackierungen, zum Schutz der Aufzeichnung zu verzichten.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials besteht darin, daß brillante kontrastreiche mehrfarbige oder einfarbige Aufzeichnungen mit hoher Auflösung mittels Tintenstrahldruck erzeugt werden können, die nach dem Verfilmen der Aufzeichnungsschicht für den Außeneinsatz geeignet sind.

Es kann, aber muß nicht auf einen permanenten Träger für die Tintenaufnahmeschicht verzichtet werden, denn durch das Verfilmen wird ein zusammenhängender stabiler selbsttragender Film ausgebildet.

Weiterhin kann der mit Aufzeichnung versehene selbsttragende Film mit geringer Kraft vom temporären Träger gelöst werden, was seine Übertragung auf andere Oberflächen erleichtert. Insbesondere kann die poröse Tintenaufnahmeschicht beim Verfilmen direkt oder auch anschließend auf die gewünschte Endoberfläche durch Hitze- und ggf. Druckeinwirkung übertragen werden und der temporäre Träger anschließend abgelöst werden.

Die Abb. 1 bis 4 erläutern die Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien:

Abb. 1 zeigt die poröse, verfilmbare Tintenaufzeichnungsschicht (1) auf einem temporären Trägermaterial (2) und die Grenzfläche (3), an der die Schichten des Laminats leicht nach dem Verfilmen der Tintenaufnahmeschicht oder Aufzeichnungsschicht (1) getrennt werden können.

Abb. 2 zeigt die poröse, verfilmbare Aufzeichnungsschicht (2) auf einem temporären Trägermaterial (2) mit einer Zwischenschicht (4), die zur Erleichterung der Trennung angebracht ist, und die Grenzfläche (3), an der die Schichten leicht nach dem Verfilmen der Aufzeichnungsschicht (1) getrennt werden können.

Abb. 3 zeigt die poröse, verfilmbare Aufzeichnungsschicht (1) auf einem temporären Trägermaterial (2) mit einer Zwischenschicht aus Haftkleber (4) und die Grenzfläche (3), an der die Schichten des Laminats nach dem Verfilmen der Aufzeichnungsschicht (1) leicht vom temporären Träger (2) getrennt werden können.

Abb. 4 zeigt die poröse, verfilmbare Aufzeichnungsschicht (1) auf einem temporären Trägermaterial (2) mit einer Zwischenschicht aus Haftkleber (4) und einer weiteren Zwischenschicht aus einer Kunststoffolie (5) und die Grenzfläche (3), an der die Schichten des Laminats nach dem Verfilmen der Aufzeichnungsschicht (1) vom temporären Träger (2) getrennt werden können.

Als temporärer Träger (2) für die Aufzeichnungsschicht (1) eignen sich alle flächigen Materialien, von denen die verfilmte Aufzeichnungsschicht mit evtl. weiteren Zwischenschichten (3, 4, 5) mit einer Trennkraft zwischen 10 cN/50 mm und 400 cN/50 mm Streifenbreite der Probe von dem Trägermaterial (2) bei Raumtemperatur abgezogen werden kann. Im Falle einer Haftkleberzwischenschicht (5) kann man z. B. ein siliconisiertes Papier oder eine siliconisierte Folie aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester verwenden.

Die verfilmbare Aufzeichnungsschicht kann auch auf ein beschichtetes Trägerpapier (2) aufgebracht werden, wobei die Beschichtung des temporären Trägermaterials z. B. Polyethylen, Polypropylen, Ethylencopolymer, z. B. mit Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Cellulosederivaten wie z. B. Celluloseacetat, -butyrat oder -propionat, Polyacrylat enthält. Als Trennmittel können bekannte Substanzen wie Silicone, Wachse, Harze, Amide, z. B. Erucasäureamid zugesetzt werden.

Als temporäre Träger (2) eignen sich auch Kunststoffolien, z. B. aus Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Polyimid, Polymethylmethacrylat, Polyamid, etc., die eine geringe Haftung zur verfilmten Schicht aufweisen. Dies kann insbesondere auch dadurch erreicht werden, daß eine dünne Trennschicht (4), z. B. aus teilverseiftem Polyvinylalkohol, zwischen temporärem Träger und verfilmbarer Schicht aufgebracht wird.

Als Haftkleberschichten (4) können alle handelsüblichen Haftkleberbeschichtungen verwendet werden. In der Regel liegt die Auftragsmenge zwischen 10 g/m<sup>2</sup> und 30 g/m<sup>2</sup>. Es können permanente oder wiederablösbare Kleber basierend auf z. B. Acrylate, Naturkautschuken, Siliconen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, thermoplastischen Elastomeren verwendet werden. Diese Kleber können Klebrigmacher, Wachse, Öle und andere Hilfsstoffe enthalten und werden aus der Schmelze (Hot-Melt), aus Lösemittel oder aus wäßriger Dispersion mit bekannten Methoden auf das temporäre Trägermaterial, in der Regel ein Siliconpapier oder eine siliconisierte Folie aufgebracht. Wird darauf die erfindungsgemäße Aufzeichnungsschicht (1) aufgebracht, ist es vorteilhaft,

diese in einem zweiten Beschichtungsschritt direkt anschließend ohne vorherige Aufwicklung des Haftklebers durchzuführen. Ist dies nicht möglich, muß durch eine weitere Trennbeschichtung auf der Rückseite des temporären Trägers (2) ein Verkleben verhindert werden. Bei Verwendung einer permanenten Trägerfolie (5) für den an sich selbsttragenden Film wird diese vorteilhaft auf die Haftkleberschicht aufkaschiert. Auch die Haftkleberbeschichtung der permanenten Trägerfolie mit oder ohne zuvor aufgebracht poröser, verfilmbarer Aufzeichnungsschicht (1) ist möglich, wobei dann der temporäre Träger (2) zukaschiert wird. 5

Wird die poröse, verfilmbare Aufzeichnungsschicht direkt auf den Haftkleber aufgebracht, wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Haftkleber eingefärbt, um ein Durchscheinen des Untergrundes, auf den das Druckbild nach dem Verfilmen appliziert wird, zu verhindern. Für eine Einfärbung kommen übliche Farbstoffe und Farbpigmente in Frage. Besonders vorteilhaft ist eine weiße Einfärbung, um optimale Farbdarstellung der Ausdrucke zu erhalten. Hierfür können Weißpigmente wie Titandioxid, Calciumcarbonat, Hohlkörperpigmenten, Kaolin etc. verwendet werden. 10

Als permanente Trägerfolie (6) für die Aufzeichnungsschicht können Folien aus Polyethylenterephthalat, PVC, PMMA, Polyimid, Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polycarbonat verwendet werden. Besonders geeignet erweisen sich für die Außenanwendung Folien aus Weich-PVC oder Polyolefinen. Die Folien haben eine Dicke zwischen 20 µm und 200 µm und sind sehr flexibel. 15

Die poröse Tintenaufnahmeschicht haftet durch das enthaltene filmbildende Bindemittel sowohl auf dem temporären Trägermaterial als auch auf ggf. vorhandenen Zwischenschichten (Haftkleberschicht oder Kunststoffolie als permanentem Träger) bereits vor dem Verfilmen gut und weist eine ausreichende Kohäsion auf, um das Aufzeichnungsmaterial handhaben und bedrucken zu können. 20

Die übliche mechanische Beanspruchung durch Knicken, Falten, Falzen oder Reibung von anderen Materialien auf der Oberfläche, z. B. beim Druckprozeß, führt nicht zu Beschädigung der Tintenaufnahmeschicht oder des Druckbildes. Die poröse Tintenaufnahmeschicht (1) ermöglicht schnelle Tintenaufnahme und Fixierung der in der Druckfarbe (Tinte) enthaltenen Farbstoffe. 25

Um die gute Aufnahme für wäßrige Tinten zu gewährleisten, wird in der Aufzeichnungsschicht (1) ein thermoplastisches Pigment, das eine mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 µm und 40 µm, bevorzugt 5 µm bis 20 µm, aufweist, verwendet. Die einzelnen Polymerteilchen können dabei kugelförmig sein, bevorzugt weist das Pigment irregulär geformte Teilchen auf. Der Erweichungspunkt oder Schmelzpunkt des für die Teilchen verwendeten Polymeren sollte zwischen 80°C und 200°C, bevorzugt zwischen 100°C und 160°C liegen. Liegt er darunter, weist das Polymere in der Regel auch eine entsprechend niedrige Filmbildungstemperatur auf, so daß die Ausbildung der porösen Tintenaufnahmeschicht mit noch nicht miteinander verschmolzenen Polymerteilchen aus einer Suspension/Emulsion nicht möglich ist, ohne die Teilchen vorzeitig aufzuschmelzen und aneinanderzubinden. Liegt der Schmelzpunkt höher, ist der nach dem Drucken durchzuführende Wärmebehandlungsausschnitt häufig nicht ohne Zersetzung der Aufzeichnungsschicht oder des Trägermaterials möglich. Die Teilchengrößenverteilung der Pigmente kann breit oder eng sein; wichtig für die Auswahl ist das ausreichende Tintenaufnahmevermögen der Aufzeichnungsschicht aufgrund ihrer Porosität. Hierfür sind insbesondere poröse thermoplastische Pigmente mit einem hohen Hohlraumvolumen von Vorteil, wie sie bei der Fällung von Polymeren aus Lösung gewonnen werden können. 30 35

Als Polymere für die thermoplastischen Kunststoffteilchen können sogenannte organische Pigmente aus wasserunlöslichen Homopolymeren oder Copolymeren der folgenden Verbindungsklassen verwendet werden: Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyester, Polyamide, Polyurethane, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Cellulosederivate, Stärkederivate, Polyepoxide. 40

Besonders bevorzugt sind thermoplastische Kunststoffteilchen aus Polyamid oder Copolymeren von Polyamid, z. B. Copolyamid-6 oder Copolyamid-12.

Wichtig für die Auswahl eines geeigneten feinteiligen thermoplastischen organischen Pigmentes ist das Vorhandensein von definierten Teilchen mit vorgegebener Größe und Gestalt, um möglichst hochporöse Beschichtungen zur schnellen Tintenaufnahme zu erhalten. Dabei ist es vorteilhaft, Teilchen zu verwenden, wie sie z. B. beim mechanischen Zerkleinern, z. B. Mahlen, von Polymeren gewonnen werden können oder beim Fällen von Polymeren aus Lösung entstehen. Die Aufzeichnungsschicht sollte daher eine Porosität von mindestens 0,2 ml/g trockenem Beschichtungsmaterial aufweisen, die durch die gravimetrische Aufnahme von Wasser zu bestimmen ist, die mittlere Teilchengröße der thermoplastischen Pigmente sollte zwischen 0,5 und 40 µm liegen, bevorzugt zwischen 5 µm und 20 µm, um optimale Trocknung beim Bedrucken, Kantenschärfe und hohe Auflösung zu gewährleisten. Aufzeichnungsschichten mit kleineren Pigmentteilchen trocknen beim Aufbringen auf Trägermaterial schlechter, Schichten mit mittlerer Teilchengröße von über 40 µm sind rau und ergeben keine kantenschärfe Bilder. 45 50 55

Die mechanischen Eigenschaften der thermoplastischen Pigmente bestimmen im wesentlichen die Eigenschaften der verfilmten Schicht. Ein aus dem thermoplastischen organischen Pigment gebildeter Film hat deshalb bevorzugt eine Reißdehnung von über 5%, insbesondere über 20% und eine Reißfestigkeit von über 5 MPa (ISO R 527). Damit erreicht man nach dem Verfilmen in einen zusammenhängenden selbsttragenden Film eine mechanisch stabile, flexible Tintenaufnahmeschicht auf dem Trägermaterial. 60

Um eine abriebbeständige Beschichtung zu erhalten, ist es zweckmäßig, ein filmbildendes Bindemittel für das thermoplastische Pigment auszuwählen, das nach der Trocknung der in der Regel wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen die organischen Pigmentteilchen an das Trägermaterial bindet, der Schicht ausreichend Kohäsion vermittelt, ohne die Porosität der Tintenaufnahmeschicht zu stark herabzusetzen. Geeignet für diesen Zweck haben sich Kunststoffdispersionen, wie z. B. Vinylacetathomo- oder copolymerisate, Acrylat-(co)polymerisate, Styrol-Butadien-Copolymerisate, Ethylen oder Vinylchloridcopolymerisate, Polyurethandispersionen erwiesen. Um die Flexibilität der Schicht und die Haftung zur Träger bzw. der Zwischenschicht zu gewährleisten, werden bevorzugt Dispersionen mit einer Mindestfilmbildungstemperatur zwischen -20°C und +50°C, bevor- 65

zugt zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $+20^{\circ}\text{C}$  eingesetzt. Weiterhin können wasserlösliche Binder, wie z. B. Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Stärkederivate, Polyacrylamid, Kasein, wasser- oder ammoniaklösliche Polyacrylate oder Polymethacrylate sowie deren Copolymere, z. B. mit Styrol, Cellulosederivate wie Celluloseether, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Gelatine eingesetzt werden. Um die Festigkeit weiter zu erhöhen, können Vernetzungshilfsmittel in die Beschichtungszusammensetzung eingearbeitet werden, die beim Trocknen der Schicht abreagieren. Geeignete Substanzen finden sich unter den Substanzklassen der Harnstoff- oder Melamin-Formaldehydharze, Aziridinen, multifunktionellen Isocyanaten, Borsäure (für PVA), Epoxidharze.

Als weitere übliche Hilfsmittel in der Schicht können weiterhin optische Aufheller, Netzmittel, weitere anorganische Pigmente, z. B. Kieselsäure, Aluminiumhydroxide oder -oxide, Kaolin, Calciumcarbonat, Titandioxid sowie Farbstoffe, Haftvermittler, Entschäumer, Verdickungsmittel, Dispergierhilfsmittel etc. vorhanden sein. Um den Schmelzpunkt, die Erweichungstemperatur und das Fließverhalten des thermoplastischen Pigmentes zu beeinflussen, kann weiterhin ein Weichmacher verwendet werden. Geeignete Weichmacher gibt es für fast alle Polymeren, so z. B. Phthalatester, Festsäureester.

Der Einsatz von Hilfsstoffen zur Fixierung der anionischen Tintenfarbstoffe in der Aufzeichnungsschicht ist möglich, jedoch nicht bevorzugt. Die üblicherweise eingesetzten kationischen Polymere zur Fixierung der anionischen Farbstoffe, wie z. B. kationische Acrylate, Acrylamide, Polydiallyldimethylamin-chlorid, Polyallylamin, Polydiallylamin, Polyimin etc. verschlechtern in der Regel die Lichtechtheit. Die Mitverwendung derartiger Verbindungen muß deshalb auf ihre Auswirkungen bezüglich Lichtechtheit der Tintenfarbstoffe überprüft werden und sollte nach Möglichkeit vermieden werden.

Die Tintenaufnahmeschicht kann mit Hilfe von üblichen Beschichtungsverfahren, z. B. mit Walzenauftrag und Luftbürsten- oder Rollrakeldosierung, bevorzugt aus wäßriger Dispersion, auf den temporären Träger oder die oberste Zwischenschicht aufgebracht und mit Heißluft getrocknet werden. Die Auftragsmenge der getrockneten Aufzeichnungsschicht beträgt zwischen 10 und 50 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt 15 bis 40 g/m<sup>2</sup>. Diese Auftragsmenge ist einmal notwendig, damit die Tintenflüssigkeit beim Druck schnell in der Aufzeichnungsschicht aufgenommen wird und um damit ein Verlaufen der Bildlinien zu verhindern, zum anderen die Ausbildung eines zusammenhängenden selbsttragenden Filmes zu ermöglichen.

Das Flächengewicht der Aufzeichnungsschicht kann in Abhängigkeit vom für die Aufzeichnungsschicht verwendeten Tintenstrahldrucker und der Tintenmenge variieren, um optimale Aufzeichnungsergebnisse zu erreichen.

Die Tintenaufnahmeschicht haftet ausreichend an temporärem Trägermaterial, ist jedoch nach Ausbildung des zusammenhängenden Filmes mit der angegebenen Trennkraft ablösbar. Sie weist eine gute Kohäsion sowie Flexibilität auf, so daß sie mechanischen Beanspruchungen stand hält. Nach der Verfilmung steigt die Belastbarkeit, so daß sie sowohl im trockenen als auch im nassen Zustand mechanisch nur außerordentlich schwer zu beschädigen ist.

Das erfindungsgemäße laminierte Aufzeichnungsmaterial weist die geringste Haftung an der Grenzfläche des temporären Trägermaterials zu anderen Laminatschichten auf, so daß dieser nach der Wärmebehandlung der Aufzeichnungsschicht leicht ablösbar ist.

Die hohe Haftung an den ggf. vorhandenen weiteren Zwischenschichten und Kohäsion der Aufzeichnungsschicht nach dem Verfilmen ist bei allen Anwendungen im Außenbereich aber auch bei der Transferbedruckung von Oberflächen, z. B. T-Shirts, von Vorteil. Insbesondere bei der Textilbedruckung ist der selbsttragende Film mit dem Druckbild nach der Verfilmung resistent gegen Beanspruchungen beim Waschen, Bügeln und Trocknen. So sind wiederholte Waschgänge, z. B. 10 Wäschen mit handelsüblichem Vollwaschmittel, ohne wesentliche Einbuße der Festigkeit, der Auflösung und des Farbkontrastes des auf das Textil aufgetragenen Bildes möglich.

Nach der Bedruckung mittels Tintenstrahldruck wird das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial auf eine Temperatur oberhalb der Schmelzpunkte bzw. des Erweichungspunktes des verwendeten thermoplastischen organischen Pigmentes gebracht, wobei die Porenstruktur der Aufzeichnungsschicht im wesentlichen zerstört wird und ein zusammenhängender selbsttragender Film ausgebildet wird, der die verwendeten Hilfsstoffe und die aufgetragenen Tintenfarbstoffe einschließt. Durch diese Nachbehandlung der mit Aufzeichnung versehenen Tintenaufnahmeschicht wird erreicht, daß die Tintenfarbstoffe gegen Einfluß von Wasser unempfindlich werden. Dies gilt sowohl für in üblichen wäßrigen Tintenstrahl-tinten verwendeten wasserlösliche, anionische Farbstoffe als auch für Pigmentfarbstoffe. Überraschend wurde weiterhin gefunden, daß die Lichtbeständigkeit der hitzebehandelten Aufzeichnungen, insbesondere bei Verwendung von löslichen Farbstoffen, extrem ansteigt. Die Ausbildung eines Kunststoffilmes aus der das thermoplastische Pigment enthaltenden Schicht kann durch zusätzlichen Einfluß von Druck beschleunigt und vervollständigt werden.

Geeignete Methoden zur Wärmebehandlung stehen zur Verfügung, z. B. IR-Bestrahlung, Heizpressen, Bügel-eisen, beheizbare Walzen oder Fixiereinrichtungen, wie sie in Kopierern oder Heißlaminiervorrichtungen zu finden sind.

Durch die Verfilmung der Aufzeichnungsschicht wird deren Oberfläche wasserabstoßend und kann deshalb keine weitere Tinte mehr aufnehmen. Dies trägt zur hohen mechanischen Beständigkeit und hohen Wasserfestigkeit der Ausdrucke bei. Weiterhin erübrigt sich in der Regel, eine Laminierfolie zum Schutz über den Druck aufzubringen. Dies hat enorme verfahrenstechnische sowie Kostenvorteile.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann mit handelsüblichen Tintenstrahldruckern mit einem kontrastreichen, bei Farbdruckern farbigen, kantenschärpen Bild mit hoher Auflösung bedruckt werden. Die poröse verfilmte Aufzeichnungsschicht nimmt dabei die meist wäßrige Tinte auf und ist kurz nach dem Ausdruck trocken und wischfest. Geeignete Drucker sind z. B. Drucker, die nach dem Bubblejet-prinzip, dem Piezoprinzip oder dem Continuous-Ink-Jet-Verfahren arbeiten, wie sie in verschiedenen Varianten, z. B. von den Firmen Canon, Epson, Hewlett Packard, Lexmark, Sitex, Encad u. a., angeboten werden. Sowohl kleinformatige (DIN A3 und A4) als auch großformatige Ausdrucke, z. B. auf Rollen für Poster, Werbeplakate, sind möglich. Die

in den o.g. Druckern verwendeten Tinten enthalten in der Regel neben Wasser und anionischen Farbstoffen weitere Hilfsstoffe, wie z. B. Hochsieder (Glykole, NMP etc.), Netzmittel.

Das Druckbild ist nach der Hitzebehandlung absolut knick-, falt-, falz- und kratzbeständig sowohl im nassen als auch im trockenen Zustand, so daß die Bildinformation auch unter extremen Umweltbedingungen während der gewünschten Zeit uneingeschränkt erhalten bleibt. Bevorzugt werden Tinten für die Bebilderung gewählt, die selbst eine hohe Lichtbeständigkeit auch gegen UV-Licht aufweisen. Aufgrund der Fixierung der Farbstoffe und der Wasserfestigkeit der Beschichtung selbst übersteht das Material auch lange Einwirkung von Wasser. So nimmt die Farbtintensität (Kontrast) des Druckbildes innerhalb von einer Woche Lagerung in Wasser von 30°C nicht oder nur geringfügig ab. Auf jeden Fall ist die Farbstabilität unter diesen Bedingungen so gut, daß nach dieser Behandlung die optische Dichte von Farbflächen der Grundfarben Schwarz, Cyan, Magenta, Gelb, Blau, Rot, Grün, bezogen auf die Ausgangswerte, noch mindestens 90% beträgt.

Durch die Ausbildung des selbsttragenden Filmes steigt die Lichtbeständigkeit von darin eingeschlossenen Tintenfarbstoffen. Insbesondere bei wasserlöslichen Farbstoffen ist ein Anstieg der Lichtechtheit um den Faktor von 2 oder mehr festzustellen, der sich aus dem Quotient der Belichtungszeiten mit UV-Licht errechnen läßt bis zu dem Zeitpunkt, zu dem eine ausgedruckte Farbfläche nur noch 90% der optischen Dichte des frischen Druckes aufweist.

## Prüfmethoden

### Testdruck und Verfilmung/Übertragung

Auf das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial wird mittels eines Tintenstrahldruckers ein Testbild aufgebracht, das insbesondere größere Farbflächen aller Grundfarben (cyan, magenta, gelb und schwarz) sowie der binären Mischfarben (blau, grün, rot) enthält. Frühstens 10 min nach Erstellen des Testbildes wird die Aufzeichnungsschicht durch Hitze und Druck in einer Bügelpresse oder mittels eines Bügeleisens verfilmt. Dabei wird vorteilhaft ein Trennpapier, z. B. mit Siliconbeschichtung auf die verfilmbare Tintenaufnahmeschicht gelegt, um ein Verkleben mit der Presse oder dem Bügeleisen zu verhindern. Soll das Bild transferiert werden, wird der Druck seitenverkehrt ausgeführt und das Aufzeichnungsmaterial mit der Aufzeichnungsschicht auf die gewünschte, zu bebildende Oberfläche gelegt und von der Rückseite des Aufzeichnungsmaterials her die Aufzeichnungsschicht durch das temporäre Trägermaterial hindurch erhitzt. Als Testdrucker wurden Drucker der Fa. Epson Typ Stylus Color mit Originaltinten und der Fa. Encad Typ Novajet III mit handelsüblichen Tinten der Fa. American Inkjet Corp. verwendet. Anhand der Testdrucke wird weiterhin das Druckbild auf seine Brillanz, Farbwiedergabe, Randschärfe und Auflösung visuell beurteilt.

### Wasserfestigkeit

Das bedruckte und verfilmte Aufzeichnungsmaterial wird eine Woche in Wasser bei 30°C gelagert und danach in einem Trockenschrank bei 80°C für 5 min getrocknet. Danach wird, wie schon direkt nach der Verfilmung des Testausdruckes, die optische Dichte jeder Farbfläche mittels eines Auflicht-Densitometers der Fa. MacBeth vom Typ RD 920 nach DIN 4512 bestimmt. Der prozentuale Restwert der optischen Dichte, berechnet aus den Messungen von und nach Wasserlagerung des jeweiligen Farbfeldes, ist ein Maß für die Veränderung der bedruckten Fläche bzw. für die Fixierung der Farbstoffe der Tintenstrahlntinten. Die Farben Schwarz, Rot, Grün und Blau wurden ohne Filter, die Farben Gelb, Magenta und Cyan mit den entsprechenden Filtern densitometrisch vermessen.

### UV-Lichtbeständigkeit

Die Lichtbeständigkeit wird mittels eines UV-Schnellbewitterungsgerätes (Suntest der Fa. Original Hanau Haereus GmbH) bestimmt. Abstand der Proben: ca. 230 mm, Beleuchtungsstärke 150 klx, Bestrahlungsstärke zwischen 300 nm und 830 nm: 830 W/m<sup>2</sup>. Hierfür werden die oben beschriebenen Farbflächen der vier Grundfarben Schwarz, Cyan, Magenta und Gelb belichtet und regelmäßig mit dem oben angegebenen Densitometer mit Farbfiltern ausgemessen. Die graphische Auftragung der Meßwerte in Abhängigkeit von der Zeit erlaubt dann die Beurteilung der Farbtintensität unter UV-Licht, z. B. durch die Verlängerung der Zeit bis zum Abfall der Meßwerte auf 90% des Ausgangsmeßwertes.

### Trennkraft

Die Trennkraft wird mittels einer Zugprüfmaschine nach Finat-Testmethode FTM 3 an Streifen des Aufzeichnungsmaterials von 50 mm Breite nach der Verfilmung bestimmt. Hierfür wird die Probe von Hand soweit getrennt, daß temporäres Trägermaterial und selbsttragender Film ggf. mit Zwischenschichten in die Halterungen der Zugprüfmaschine eingespannt werden können und dann mit 300 mm/min auseinandergezogen, wobei die Kraft hierfür registriert wird.

### Beispiel 1

Ein Haftklebverbund aus einem 140 g/m<sup>2</sup> Siliconpapier als temporäres Trägermaterial (Kaolin gestrichenes Kraftpapier mit Siliconisierung), 20 g/m<sup>2</sup> wiederablösbarem Haftkleber (Acronal 103L der Fa. BASF) und einer 80 µm monomer-weichgemachten, weißen PVC-Folie, die an der freien Oberfläche mit einer Haftvermittler-



schicht versehen ist, wird mit folgender Beschichtungsmasse mit 40 g/m<sup>2</sup> Auftragsgewicht (trocken) mittels eines Rollrakels beschichtet und in einem Trockenschrank bei 100°C 5 Minuten getrocknet, um eine poröse verfilmbare Aufzeichnungsschicht auszubilden:

- 5 Wasser: 40,0 g  
 Rhopaque HP91, Styrol-Acrylat-Hohlkörper-Dispersion (Fa. Rohm & Haas) mittlere Teilchengröße 1,05 µm;  
 25%-ig: 85,0 g  
 Polyvinylalkohol Mowiol 4/88 (Fa. Hoechst): 2,0 g  
 Ammoniak (25%-ig): 1,5 g  
 10 Polyethylenglykol Molmasse 400 g/mol: 2,0 g  
 handelsübliches Netzmittel: 0,5 g

Die Beschichtungsmasse hat einen Feststoffgehalt von ca. 19 Gew.-% und einen pH-Wert von 7,5. Sie enthält 84% thermoplastisches Pigment bezogen auf die Festsubstanz.

- 15 Das so hergestellte Laminat wird mit einem Prüfbild mittels eines Tintenstrahldruckers Novajet III der Fa. Encad mit handelsüblichen Tintenpatronen der Fa. American Inkjet Corp. bedruckt und die Aufzeichnungsschicht bei 140°C mittels einer Heizpresse innerhalb von 30 s verfilmt. Die nun glänzende in der Schicht eingeschlossene Aufzeichnung ist nach dieser Behandlung ein kontrastreiches, kantenscharfes, hochaufgelöstes Bild. Er besitzt eine außergewöhnlich hohe Wasserfestigkeit: Die Farbflächen zeigen durch die Wasserbehandlung keinen oder nur sehr geringe Farbveränderungen gegenüber den Ausgangsfarbwerten (Tab. 1).

- 20 Die Lichtechtheit der bedruckten Stellen ist hervorragend. Nach der Verfilmung ist auch nach 200 h unter UV-Bestrahlung kaum eine Veränderung einer Aufzeichnung erkennbar (Tab. 2).

Die bedruckte und verfilmte Aufzeichnungsschicht läßt sich mit der PVC-Folie und dem Haftkleber mit leichter Kraft von 40 cN/50 mm vom temporären Träger abziehen.

25

#### Beispiel 2

- Ein Haftklebeverbund aus einem 140 g/m<sup>2</sup> Siliconpapier (Kaolin gestrichenes Kraftpapier mit Siliconisierung), 20 g/m<sup>2</sup> wiederablösbarem Haftkleber (Acronal 103L der Fa. BASF) und einer 80 µm monomer-weichgemachten, weißen PVC-Folie, die an der freien Oberfläche mit einer Haftvermittlerschicht versehen ist, wird mit 30 g/m<sup>2</sup> Auftragsgewicht (trocken) mittels eines Rollrakels auf der Haftvermittlerschicht der PVC-Folie der nachfolgend angegebenen Beschichtungsmasse beschichtet und in einem Trockenschrank bei 80°C 5 Minuten getrocknet, um eine poröse verfilmbare Aufzeichnungsschicht auszubilden:

- 35 gefälltes Copolyamid mit Schmelzpunkt 140°C mittlere Teilchengröße 15 µm: 68,0 g  
 Kunststoffdispersion aus Ethylenvinylacetat-Copolymer mit Mindestfilmbildungstemperatur von 5°C: 18,4 g  
 mit mittlerer Teilchengröße 0,1 µm Verdickungshilfsmittel Polyacrylat (25%-ig): 4,0 g  
 Ammoniak (25%-ig): 3,5 g  
 Weichmacher-N-n-Butylbenzolsulfonamid: 7,0 g  
 40 handelsübliches Netzmittel: 1,5 g

Die Beschichtungsmasse hat einen Feststoffgehalt von ca. 33 Gew.-% und eine pH-Wert von 8,5. Sie enthält 78% thermoplastisches Pigment bezogen auf die Festsubstanz.

- 45 Auf dem so hergestellte Aufzeichnungsmaterial wird ein Testbild mittels eines Tintenstrahldruckers Novajet III der Fa. Encad mit handelsüblichen Tintenpatronen der Fa. American Inkjet Corp. erzeugt und die Aufzeichnungsschicht bei 160°C mittels einer Heizpresse innerhalb von 1 Minute verfilmt. Das nun in der glänzenden Schicht eingeschlossene Testbild ist nach dieser Behandlung ein kontrastreiches, kantenscharfes, hochaufgelöstes Bild. Es besitzt eine außergewöhnlich hohe Wasserfestigkeit. Die Farbflächen zeigen durch die Wasserbehandlung keinen oder nur sehr geringe Farbveränderungen gegenüber den Ausgangsfarbwerten (Tab. 1). Die UV-Beständigkeit der Farbflächen ist ausgezeichnet. Auch nach über 200 h hat sich das Druckbild nahezu nicht verändert (Tab. 2).

Die bedruckte und in einen selbsttragenden Film umgewandelte Aufzeichnungsschicht läßt sich mit der PVC-Folie und dem Haftkleber mit leichter Kraft von 40 cN/50 mm abziehen.

55

#### Vergleichsbeispiel 2

- Der Haftklebeverbund aus Beispiel 2 wird beschichtet und bedruckt wie dort beschrieben. Das Druckbild ist randscharf, aber wenig kontrastreich. Die Prüfung der Beständigkeit gegen Wasser und UV-Licht wird jedoch in unverfilmtem Zustand (ohne Hitzebehandlung) durchgeführt. Die Wasserbeständigkeit der Drucke (Tab. 1) ist ungenügend, da die Tintenfarbstoffe aus der porösen, bedruckten Schicht stark herausgelöst werden. Weiterhin ist die Beschichtung auf dem Haftklebeverbund im nassen Zustand leicht mechanisch zu beschädigen, so daß das Druckbild zerstört wird. Die Lichtbeständigkeit ist schlecht; unter UV-Bestrahlung verblassen die Farben sehr schnell (Tab. 2).

65

#### Beispiel 3

Ein 140 g/m<sup>2</sup> Siliconpapier (Kaolin gestrichenes Kraftpapier mit Siliconisierung) wird zuerst mit 20 g/m<sup>2</sup> permanent haftenden Haftkleber (Acronal V205-Dispersion der Fa. BASF), dem ein Netzmittel zugesetzt wurde,



beschichtet und in einem Trockenschrank bei 90°C für 10 min getrocknet. Dann wird auf die Haftkleberschicht folgende Beschichtungsmasse zu 30 g/m<sup>2</sup> Auftragsgewicht (trocken) mittels eines Rollrakels beschichtet und in einem Trockenschrank bei 80°C 5 Minuten getrocknet, um eine poröse verfilmbare Aufzeichnungsschicht zu erhalten:

Wasser: 80,0 g

Polyamid 11-Pulver, Rilsan D30 NAT der Fa. Elf Atochem: 16,0 g

mittlere Teilchengröße 30 µm Polyvinylalkohol Mowiol 4/88 der Fa. Hoechst AG: 2,6 g

kationisches Polymer, Additol VXT der Fa. Hoechst AG: 0,8 g

Diethanolamin: 0,3 g

handelsübliche Netzmittel: 0,02 g

Die Beschichtungsmasse hat einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% und einen pH-Wert von 9,0. Sie enthält 81% thermoplastisches Pigment bezogen auf die Festschubstanz.

Auf dem so hergestellten Aufzeichnungsmaterial wird ein Prüfbild mittels eines Tintenstrahldruckers Novajet III der Fa. Encad mit handelsüblichen Tintenpatronen der Fa. American Inkjet Corp. erzeugt und die Aufzeichnungsschicht bei 190°C mittels einer Heizpresse innerhalb von 1 Minute verfilmt. Der nun glänzende Film zeigt nach dieser Behandlung ein kontrastreiches, kantenscharfes, hochaufgelöstes Bild. Er besitzt eine außergewöhnlich hohe Wasserfestigkeit: Die Farbflächen zeigen durch die Wasserbehandlung keinen oder nur sehr geringe Farbveränderungen gegenüber den Ausgangsfarbwerten (Tab. 1). Die UV-Beständigkeit der Farbflächen ist ausgezeichnet. Auch nach über 200 h hat sich das Druckbild nahezu nicht verändert (Tab. 2).

Die bedruckte und in einen selbsttragenden Film umgewandelte Tintenaufnahmeschicht läßt sich mit dem Haftkleber mit leichter Kraft von 50 N/50 mm vom temporären Träger abziehen. Dieser transparente selbsttragende Film kann ohne weitere Laminierfolie oder Trägerfolie auf einen anderen Träger, z. B. auf Glas oder weiße Oberflächen, aufgebracht werden.

#### Beispiel 4

Beispiel 3 wird in allen Punkten wiederholt, außer daß dem Haftkleber 15 Gew.-% bezogen auf Trockengewicht Titandioxid (Bayertitan RFD-1 der Fa. Bayer AG) hinzugefügt werden. Hierdurch wird erreicht, daß der selbsttragende Film nach der Übertragung auf eine andere Trägerfläche auf der weißen Unterschicht (Haftkleber) liegt. Er kann dann auf farbige Untergründe appliziert werden, ohne daß der Untergrund durchscheint. Die Werte der Wasserfestigkeit, der Lichtbeständigkeit und der Trennkraft ändern sich nicht gegenüber Beispiel 3.

#### Beispiel 5

Es wird ein mit Polyethylen beschichtetes Papier mit glänzender Oberfläche mit einem Flächengewicht von 130 g/m<sup>2</sup> verwendet.

Auf diese Oberfläche wird ein dünner Film aus folgender Beschichtungszusammensetzung aufgebracht:

teilverseifter Polyvinylalkohol (20% in Methanol: 40 g

(Alcotex 359B der Fa. Harlow Chemicals) Methanol: 60 g

gefällte Kieselsäure (FK 320 von Degussa A.G.): 6 g

Die Auftragsmenge beträgt nach dem Trocknen bei 70°C für 1 Min. ca. 1 g/m<sup>2</sup>. Auf diese Schicht wird die in Beispiel 2 aufgeführte Beschichtungsmasse für die Tintenaufnahmeschicht in gleicher Weise aufgebracht und die poröse Aufzeichnungsschicht ausgebildet.

Das erhaltene Aufzeichnungsmaterial wird mit einem Tintenstrahldrucker der Fa. Epson vom Typ Stylus Color II mit Originaltinten seitenverkehrt bedruckt. Nach einer Trockenzeit von 15 min wird das Aufzeichnungsmaterial mit der Bildseite auf ein handelsübliches T-Shirt aus reiner Baumwolle gelegt und das Bild bei ca. 150°C für ca. 1 min mit einem Bügeleisen von der Rückseite des Aufzeichnungsmaterials her verfilmt und dabei an dem Textilmaterial verankert. Nach Abkühlen des erhaltenen Verbundes läßt sich das mit Polyethylen beschichtete Papier, das als temporärer Träger diente, abziehen. Die anzuwendende Trennkraft betrug 300 cN/50 mm.

Um die Wasserfestigkeit des Druckbildes auf dem Textilmaterial zu testen, wurde das T-Shirt in einer handelsüblichen Waschmaschine (Miele Novotronic W 718) bei 40°C im Vollwaschprogramm mit Vollwaschmittel (Persil Megaperls® der Fa. Henkel) und anschließend Schleudern 10mal gewaschen und getrocknet (an der Luft). Nach jedem Waschgang wurde das Material bei 180°C gebügelt, wobei der Druck mit einem Antihaftpapier abgedeckt wurde. Auch nach dem wiederholten Waschen und Bügeln war das Bild im wesentlichen unverändert.

#### Beispiel 6

Ein einseitig glattes Kraftpapier mit einem Flächengewicht von 100 g/m<sup>2</sup> wird auf der glatten Seite mit einer Beschichtung nachfolgender Zusammensetzung mit einem Auftragsgewicht von 3 g/m<sup>2</sup> (trocken) mittels Walzenauftrag und Luftbürstendosierung beschichtet und 1 Minute bei 80°C getrocknet.

Methylethylketon: 85 kg

# DE 196 28 341 A1

Celluloseacetopropionat (CAP 482.05 Eastman Kodak): 8 kg

Diöctylphthalat: 1,5 kg

Calciumstearat: 0,15 kg

Auf dieser Beschichtung wird eine poröse, verfilzbare Tintenaufnahmeschicht ausgebildet, wie in Beispiel 3 beschrieben. Abweichend beträgt das Schichtgewicht ca. 40 g/m<sup>2</sup>.

Das erhaltenen Aufzeichnungsmaterial wird mit einem Tintenstrahldrucker Epson Stylus Color II mit Orginaltinten des Geräteherstellers seitenverkehrt bedruckt. Nach einer Trockenzeit von 15 Min. wird das bedruckte Aufzeichnungsmaterial mit der Bildseite auf ein Gewebe aus reiner Baumwolle gelegt und in einer Heizpresse bei ca. 190 °C während 1 Minute die Aufzeichnungsschicht verfilmt und gleichzeitig auf das Gewebe übertragen und mit diesem verbunden. Nach Abkühlen läßt sich das temporäre Trägermaterial leicht ablösen. Die Trennkraft beträgt 165 cN/55 mm.

Die Waschbeständigkeit des Transferdruckbildes ist ausgezeichnet. Auch nach 10 Waschgängen ist die Bildqualität nahezu unverändert. Die optische Dichte nach DIN 4512 von Farbflächen der Grundfarben beträgt noch mindestens 90% der Ausgangswerte.

Tabelle 1

Prozentualer Restwert der optischen Dichte nach Lagerung für eine Woche in Wasser bei 30°C in %

	Schwarz	Cyan	Magenta	Gelb	Blau	Rot	Grün
<b>Beispiel</b>							
1	96	98	94	99	100	97	98
2	92	95	99	94	93	96	100
3	98	99	97	100	95	99	100
<b>Vergleichs- beisp. 2</b>	20	37	41	60	55	46	41

Tabelle 2

Lichtbeständigkeit der Grundfarben

Beispiel 1

Zeit im Sun-Tester		Optische Dichte (Macbeth-Densitometer RD 920)			
		Schwarz	Cyan	Magenta	Gelb
0	Stunden	1,53	1,36	1,21	1,06
72	Stunden	1,54	1,33	1,18	1,06
144	Stunden	1,52	1,3	1,12	1,05
216	Stunden	1,48	1,29	1,1	1,03

## Beispiel 2

Zeit im Sun-Tester	Optische Dichte (Macbeth-Densitometer RD 920)			
	Schwarz	Cyan	Magenta	Gelb
0 Stunden	1,57	1,54	1,53	1,43
72 Stunden	1,53	1,54	1,51	1,42
144 Stunden	1,45	1,48	1,42	1,41
216 Stunden	1,43	1,43	1,31	1,41

## Beispiel 3

Zeit im Sun-Tester	Optische Dichte (Macbeth-Densitometer RD 920)			
	Schwarz	Cyan	Magenta	Gelb
0 Stunden	1,60	1,28	1,32	1,25
72 Stunden	1,58	1,26	1,30	1,22
144 Stunden	1,53	1,23	1,30	1,20
216 Stunden	1,54	1,19	1,27	1,15

## Vergleichsbeispiel

Zeit im Sun-Tester	Optische Dichte (Macbeth-Densitometer RD 920)			
	Schwarz	Cyan	Magenta	Gelb
0 Stunden	1,53	1,36	1,21	1,06
72 Stunden	1,28	1,26	0,65	0,87
144 Stunden	1,15	1,21	0,37	0,74
216 Stunden	1,04	1,19	0,27	0,6

## Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahlverfahren mit wäßrigen Tinten, enthaltend mindestens ein flächenförmiges temporäres Trägermaterial für eine Tintenaufnahmeschicht und eine auf der Oberfläche des Trägermaterials angeordnete poröse Tintenaufnahmeschicht, die aus 60–95 Gew.-% feinen thermoplastischen Kunststoffteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 µm bis 40 µm, bevorzugt 5 µm bis 20 µm und 5 bis 40 Gew.-% filmbildendem Bindemittel und ggf. weiteren in Tintenaufnahmeschichten üblichen anorganischen Pigmenten/Füllstoffen und Hilfs- und Zusatzstoffen besteht, und die Tintenaufnahmeschicht durch Einwirkung von Wärme in einen zusammenhängenden selbsttragenden Film aus verschmolzenen oder zusammengesinterten Kunststoffteilchen umwandelbar ist, wobei der durch Wärmebehandlung gebildete selbsttragende Film bei Raumtemperatur vom temporären Trägermaterial mit einer Trennkraft von 10 cN/50 mm bis 800 cN/50 mm ablösbar ist.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das temporäre Trägermaterial mit Siliconen imprägniertes und/oder beschichtetes Papier oder eine mit Siliconen beschichtete Kunststoffolie ist.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das temporäre Trägermaterial ein mit siliconfreien, synthetischen Polymeren beschichtetes Papier oder eine Folie aus siliconfreien Polymeren ist.
4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Kunststoffteilchen aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyamid, Polyurethan, Poly(meth)acrylpolymeren, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyeoxid oder Copolymeren der Homopolymeren oder Mischungen dieser Polymeren ausgewählt sind.
5. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der selbsttragende Film der Tintenaufnahmeschicht durch Wärmebehandlung bei 80°C bis 200°C, vorzugsweise bei 100°C bis 160°C ausbildbar ist.

6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1—5, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Tintenaufnahmeschicht ein Flächengewicht von 10 g/m<sup>2</sup> bis 50 g/m<sup>2</sup> aufweist.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Kunststoffteilchen der Tintenaufnahmeschicht porös sind.

8. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1—7, dadurch gekennzeichnet, daß die Tintenaufnahmeschicht als Hilfsstoff einen Weichmacher für die thermoplastischen Kunststoffteilchen enthält.

9. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1—8, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der porösen Tintenaufnahmeschicht und dem temporären Trägermaterial eine Haftkleberschicht angeordnet ist und die Haftung der Haftkleberschicht auf dem temporären Trägermaterial geringer ist als die Haftung des nach Wärmeeinwirkung gebildeten selbsttragenden Films der Tintenaufnahmeschicht an der Haftkleberschicht.

10. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Haftkleberschicht und der Tintenaufnahmeschicht eine Kunststoffolie vorhanden ist und der durch Wärmebehandlung der Tintenaufnahmeschicht gebildete selbsttragende Film fest an der Kunststoffolie haftet.

11. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere der Kunststoffolie Polyvinylchlorid oder Polyolefin ist.

12. Verfahren zum Herstellen wasserfester und lichtbeständiger Aufzeichnungen auf einem Aufzeichnungsmaterial durch Aufbringen wäßriger Tinte(n) mittels Tintenstrahlverfahren auf die Tintenaufnahmeschicht eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1—12, Beaufschlagen der Tintenaufnahmeschicht mit Wärme und ggf. Druck und Umwandeln der porösen Tintenaufnahmeschicht in einen zusammenhängenden selbsttragenden Film aus verschmolzenen oder zusammengesinterten Kunststoffteilchen, der vom temporären Trägermaterial bei Raumtemperatur ablösbar ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Tintenaufnahmeschicht auf Temperaturen von 80° bis 200°C, vorzugsweise auf 100° bis 160°C für eine zum Verschmelzen oder Zusammensintern der Kunststoffteilchen ausreichende Zeit erwärmt wird.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

Abb. 1

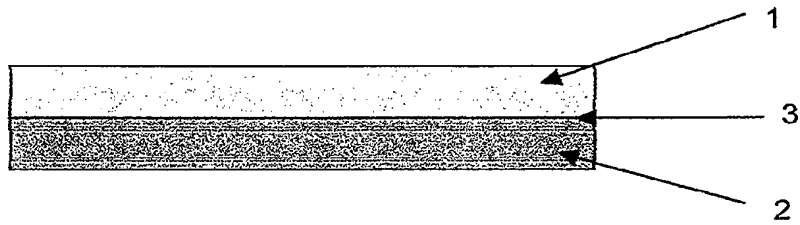


Abb. 2

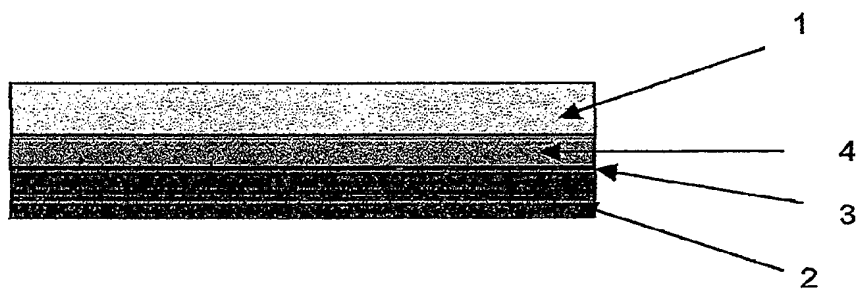


Abb. 3

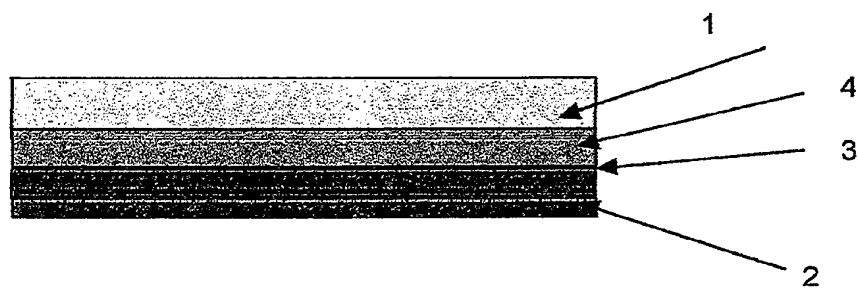


Abb. 4

